



**Espacenet**

## **Bibliographic data: JP 4210479 (A)**

### **FORMATION OF THIN FILM BY PLASMA CVD**

**Publication date:** 1992-07-31

**Inventor(s):** OTSU HIDEHIKO; ISHII YOSHIRO; KOBAYASHI KUNIYAKI; FUNAKI YOSHIYUKI; YAGINUMA YOSHIKAZU +

**Applicant(s):** SURFACE HIGH PERFORMANCE RES; NIHON DENSHI KOGYO KK +

**Classification:**

- **International:** C23C16/453; C23C16/455; C23C16/50; C23C16/503; H01L21/205; H01L21/285; H01L21/31; C23C16/44; (IPC1-7): C23C16/50; H01L21/205; H01L21/285; H01L21/31
- **European:** C23C16/455K16; C23C16/455K8

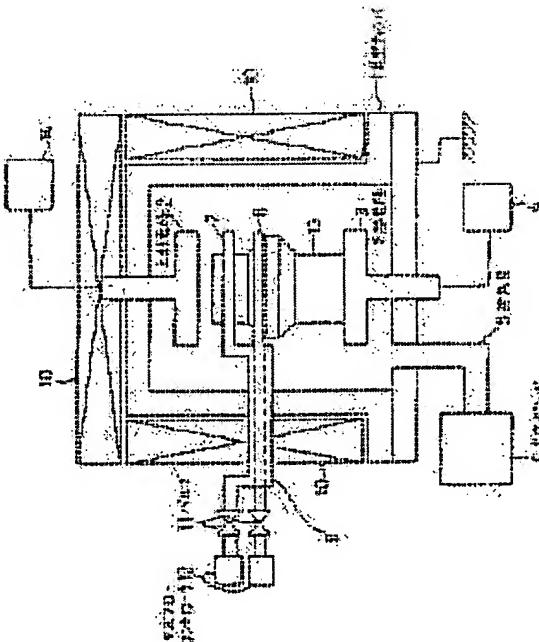
**Application number:** JP19900340928 19901130

**Priority number (s):** JP19900340928 19901130

### **Abstract of JP 4210479 (A)**

**PURPOSE:** To form a thin film of uniform composition with good reproducibility by supplying a raw gas from the center of a gas inlet pipe and a cooling gaseous diluent from its periphery.

**CONSTITUTION:** A vacuum chamber 1 is evacuated by a vacuum pump 6, and a mixture of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gas with the flow rate controlled by a mass flow controller 12 is supplied to the chamber 1 from a ring nozzle 8 through the periphery of a duplex inlet pipe. A DC voltage is impressed to produce plasma, and the surface of a three-dimensional substrate 13 is cleaned. The TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> with the flow rates controlled by the controller 12 are mixed, the mixture is supplied to the chamber 1 from the large-diameter ring nozzle 8 through the center of the duplex pipe (a), and plasma CVD is carried out at 500 deg.C and 1Torr for 2hr to form a thin film on the surface of the large-sized three-dimensional substrate 13.



Last updated:  
26.04.2011 Worldwide  
Database 5.7.22; 93p

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-210479

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>C 23 C 16/50  
H 01 L 21/205  
21/285  
21/31

識別記号

府内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)7月31日

C 7325-4K  
C 7739-4M  
C 7738-4M  
C 8518-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 プラズマCVD薄膜の形成方法

⑮特 願 平2-340928

⑯出 願 平2(1990)11月30日

⑰発明者 大津	英彦	東京都港区西新橋1-7-2 株式会社ライムズ内
⑰発明者 石井	芳朗	東京都港区西新橋1-7-2 株式会社ライムズ内
⑰発明者 小林	邦明	東京都港区西新橋1-7-2 株式会社ライムズ内
⑰発明者 舟木	義行	東京都東村山市萩山町5-6-20-405
⑰発明者 柳沼	良和	東京都三鷹市深大寺2-17-5
⑰出願人 株式会社ライムズ		東京都港区西新橋1-7-2
⑰出願人 日本電子工業株式会社		東京都三鷹市下連雀3丁目27番12号
⑰代理人 弁理士 鈴江 武彦		外3名

## 明細書

## 1. 発明の名称

プラズマCVD薄膜の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

2種以上の原料気体を、ヒータを設置した真空チャンバ内で反応させて立体基体上に薄膜を形成するプラズマCVD薄膜の形成方法において、前記2種以上の原料気体を各原料気体毎に複数の組み合わされたガス導入管に接続されたノズルから供給し、かつ前記立体基体を包含するプラズマ空間に到達するまでに通過する加熱高温部分において原料気体がノズル先端部に達するまでに分解消耗することなしに供給するための複合ガス導入管を用いて成膜することを特徴とするプラズマCVD薄膜の形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はプラズマCVD薄膜の形成方法に関し、特に大型立体基体に対してヒータによる加熱を行った場合にチャンバ内に2種以上の原料気体を供

給してプラズマCVD薄膜を形成する場合の方法に関する。

## 〔従来技術と課題〕

従来、立体基体に薄膜を形成する方法として、熱CVD法が採用されてきた。この方法は、原料気体を真空チャンバ内で熱エネルギーにより化学反応を起こさせ、前記チャンバ内に配置した立体基体上に薄膜を形成する方法である。かかる熱CVD法は、立体基体上に強靭な薄膜を密着性良く、かつ付き回り性良く形成できる特徴を有する。しかしながら、薄膜形成に必要な化学反応は通常1000°C以上の高温で行われることが多いため、立体基体を構成する材料が制約される。例えば、熱的損傷が生じ易い材料や熱膨脹による寸法変化が生じ易い材料からなる基体には、前記熱CVD法を適用することは困難となる。

このようなことから、近年、イオンプレーティング法等の物理蒸着法(PVD法)が開発され、低温での薄膜形成が可能となった。しかしながら、PVD法では立体基体に対する蒸着物質の付き回

り性が低いという問題があった。特に、大型立体基体では前記付き回り性の低下が顕著となるため、実質的に PVD 法を適用することは困難であった。

そこで、CVD 法の良好な付き回り性と PVD 法の低温での薄膜形成という両者の長所を兼ね備えたプラズマ CVD 法が開発された。このプラズマ CVD 法は、原料気体の化学反応に必要な熱エネルギーの一部または全部をプラズマによる電気エネルギーで代替えすることによって低温での薄膜形成を可能にしたものである。プラズマ CVD 法では、従来の熱 CVD 法と同様に真空チャンバ内に原料気体をノズルを通して供給し、該チャンバ内に配置した立体基体に直流または高周波を印加してグロー放電を起こさせ plasma を発生させる。この時、チャンバ内に供給された原料気体は plasma 中を通過する際にイオン、ラジカル、原子、分子などの活性な励起種となり、これらの励起種は低温で反応が進行するため、立体基体上に低温で薄膜が形成されると考えられている。従って、プラズマ CVD 法では立体基体上に付回り性

が良好な薄膜を低温で形成することが可能となる。

ところで、上述した従来のプラズマ CVD 法において大型の立体基体に薄膜を形成する場合、加熱ヒータを具備する真空チャンバ内に基体を設置して 2 種以上の原料気体を真空チャンバ内に供給する。その場合、真空チャンバ内に先端を前記基体に対して一定の位置関係で同一のガス導入管に接続された該ノズルを通して該チャンバ内に供給する方法が採用されている。しかしながら、2 種以上の原料気体を同一のガス導入管を通してチャンバ内に供給する方法では、チャンバ内の基体表面に原料気体が到達する間に原料気体は基体表面よりもはるかに温度の高い加熱ヒータ部を通過するため、高温に加熱されたガス導入管内面に原料気体が分解して生成物を形成し、例えばノズルの詰まりあるいは未反応の原料気体を供給できない。さらには、均一組成比率の原料気体が供給できない問題があった。

なお、従来のプラズマ CVD 法において他の原料気体と反応しやすい原料気体（例えば NH<sub>3</sub>）

を立体基体が配置された真空チャンバ内に供給する場合、例外的に各原料気体を別々のノズルを通して該チャンバ内に供給する方法が採用されている。この場合、各ノズルは先端とチャンバ内に配置された立体基体との距離が同一となるように挿入しており、前述した 1 本のノズルを用いる場合と本質的に同じ条件に設定している。このため、加熱ヒータ部分を通過する供給ノズル中で原料気体が熱分解してしまい、例えばノズルの詰まりあるいは未反応の原料気体を供給できない。さらには、成膜開始時から終了時まで安定した均一組成比率の原料気体を供給できないという同様な問題がある。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、加熱源を有した真空チャンバ内に配置される立体基体上に目的とする組成比率の原料気体を供給ガス導入管中で分解消耗あるいはノズルの詰まりを生ずることなしに長時間安定に供給しえるプラズマ CVD 薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、2 種以上の原料気体を、ヒータを設置した真空チャンバ内で反応させて立体基体上に薄膜を形成するプラズマ CVD 薄膜の形成方法において、前記 2 種以上の原料気体を各原料気体毎に複数の組み合わされたガス導入管に接続されたノズルから供給し、かつ前記立体基体を包含するプラズマ空間に到達するまでに通過する加熱高温部分において原料気体がノズル先端部に達するまでに分解消耗することなしに供給するための複合ガス導入管を用いて成膜することを特徴とするプラズマ CVD 薄膜の形成方法である。

本発明において、上記原料気体は通常、複合ガス導入管の外周部に冷却作用を兼ねた希釈気体を導入し、中心部に原料気体を流し供給することが望ましい。この希釈気体は、ヒータを設置したチャンバーの高温加熱部を通過しても反応しない気体が望ましい。かかる希釈気体の好ましい例としては、He, Ar などの不活性気体、H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> などの反応性気体を挙げることができる。

本発明において、上記複合ガス導入管としては任意の形状のものを用いることができる。例えば、同心円状ガス導入管、ハニカム状ガス導入管等のガス導入管が使用可能である。これら複合ガス導入管に接続されるノズルはそのまま複合形状を有し、原料ガスと希釈ガスを独立に供給するか、もしくは単一形状とし原料ガスと希釈ガスをノズル内で混合して、立体基体を包含するプラズマ空間に供給する2形式を用いることが可能である。

#### [作用]

本発明者らは、以下に説明する知見により大型の立体基体上にも低温にて付き回り性が良好で長時間成膜の初期から終期にいたるまで一定な目的とする組成比率の薄膜の形成方法を見出だした。

前述した従来法のように2種以上の原料気体を、同一のガス導入管に接続されたノズルを通して大型立体基体が配置された加熱機構を有する真空チャンバ内に供給し、該チャンバ内に生成されたプラズマにより前記基体上に薄膜を形成すると、該薄膜の特性（例えば成膜速度、硬さ等）は成膜初期

と終了時で一定にならずに変化を生じ、しかも成膜時間が長くなるほど変化が大きくなることを究明した。この原因については現時点では明らかでないが、チャンバ内に供給された原料気体がチャンバの加熱ヒータ部を通過する際に分解消耗し、さらにはノズルの内面に付着して線速度を変化させ著しい場合にはノズルの閉塞も招くためと推定される。

本発明者らは、上記究明結果に基づき2種以上の原料気体を各原料気体毎に複合化されたガス導入管中心部から供給し、かつガス導入管外周部には冷却を兼ねた希釈気体を供給することにより加熱機構を有した真空チャンバ内に設置された大型立体基体に対して成膜初期から終了時まで長時間に渡り均一な組成比率の薄膜を再現性良く形成できる方法を見出だした。

#### [実施例]

以下、本発明の一実施例について第1図を参照して説明する。第1図は、本発明に用いられるプラズマCVD装置の概略図である。

図中の1は、直径1200mmの真空チャンバである。この真空チャンバ1内には、平板状の上部電極2、下部電極3が互いに平行に対向配置されている。前記下部電極3には、DC電源4が接続されている。前記チャンバ1の下部付近には排気管5が設けられており、前記排気管5の他端には真空ポンプ6が連結されている。また、前記下部電極3の上方には、内周面に多数のガス噴出口を開口した直径700mm、直径900mmの2つのリングノズル7、8が、下部電極3上に設置される立体基体を囲むように上下にずらして配置されている。前記リングノズル7、8には、夫々複合ガス導入管9が連結されている。この、複合ガス導入管9は、前記チャンバ1の加熱ヒータ10の外部において2本に分岐され、夫々バルブ11、マスフローコントローラ12が介装されている。なお、図中の14は、上部電極2に接続されたRF電源である。

次に、上記プラズマCVD装置を用いて薄膜を形成する方法を説明する。まず、下部電極3上に突出部の径が400mm、底みの径が100mm、高さが

200mmのSKH51製の大型立体基体13を設置した。つづいて、真空ポンプ6を作動して排気管5を通して真空チャンバ1内のガスを排気し、マスフローコントローラ12で流量調節されたN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の混合気体（N<sub>2</sub>：100sccm、H<sub>2</sub>：2000sccm）を複合導入管の外周部を通して大径（900mm）のリングノズル8から真空チャンバ1内に供給した後、加熱ヒータ10により大型立体基体13を500℃に加熱した状態で下部電極3にDC電源4から-1500Vの直流電圧を印加し、真空チャンバ1内にプラズマを発生させて立体基体13の表面を清浄化した。次いで、マスフローコントローラ12で流量調節されたTiCl<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>（TiCl<sub>4</sub>：50sccm、H<sub>2</sub>：2000sccm）を混合した後、複合導入管9の中心部を通して大径（900mm）のリングノズル8からチャンバ1内に供給し、温度500℃、圧力1Torrの条件で2時間プラズマCVDを行って大型立体基体13表面にTiN膜を形成した。

#### [比較例]

まず、下部電極3上に突出部の径が400mm底み

の径が100mm、高さ200mmのSKH51製の大型立体基体13を設置した。つづいて、真空ポンプ6を作動して排気管5を通して真空チャンバ1内のガスを排気し、マスフローコントローラ12で流量調節されたN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の混合気体(N<sub>2</sub>:100sccm、H<sub>2</sub>:2000sccm)を単管の導入管を通して大径(900mm)のリングノズル8からチャンバ1内に供給した後、加熱ヒーター10により大型立体気体13を500℃に加熱した状態で下部電極3にDC電源4から-1500Vの直流電圧を印加し、チャンバ1内にプラズマを発生させて立体気体13の表面を清浄化した。その後、TiCl<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>(TiCl<sub>4</sub>:50sccm、H<sub>2</sub>:2000sccm)を単管のガス導入管に混合供給し接続された大径(900mm)のリングノズル8からチャンバ1内に供給した以外、実施例1と同様な方法により大型立体気体13表面にTiN膜を形成した。

しかし、本実施例及び比較例により立体気体表面に形成されたTiN膜について蛍光X線膜厚計、マイクロビッカース硬度計を用いて10mm間隔

で多点の膜厚及び硬さを測定した。その結果、実施例では膜厚が2.9±0.2μm、荷重10gで同ビッカース硬さが2000±300であり、均一なTiN膜が形成されていることが確認された。これに対し、比較例では膜厚が1.5±1.0、同ビッカース硬さが1500±600であり、均一なTiN膜の形成が困難であった。

また、本実施例において10個の大型立体基体に形成されたTiN膜はいずれも黃金色を呈し、夫々についてX線分析を行ったところ全てTiN組成を示したのに対して、比較例では10個の大型立体基体に形成されたTiN膜は黒褐色を呈した、夫々についてのX線分析を行ったところTiN組成を示した。

#### [発明の効果]

以上詳述した如く本発明によれば、大型立体基体上に任意の成膜時間初期から終期にいたるまで目的とする組成比率の薄膜を安定して形成できる時間を拡大し、もって大型の立体基体上にも低温にて付き回り性が良好で目的とする組成比率の薄

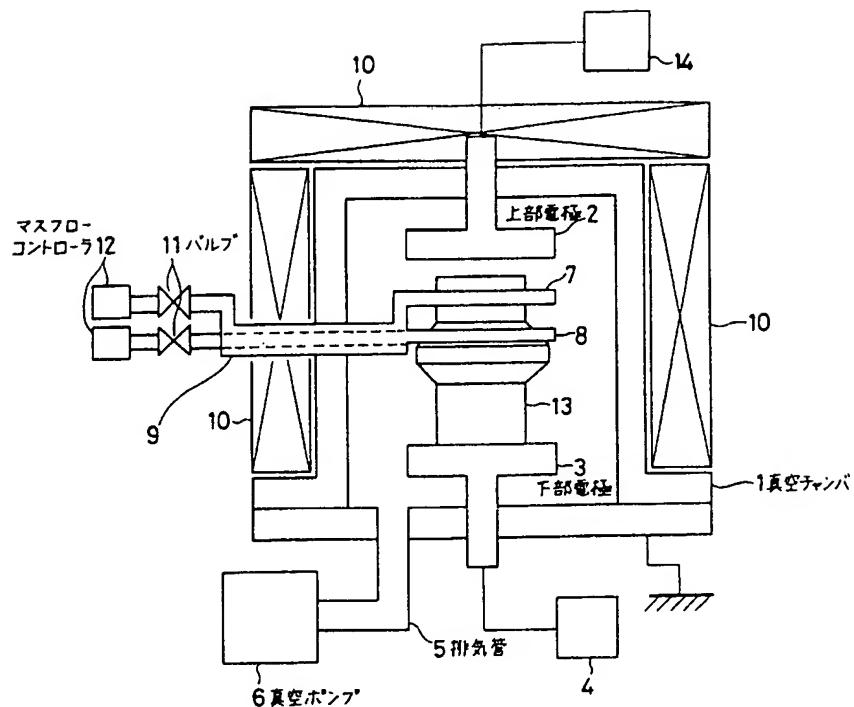
膜を形成しえるプラズマCVD薄膜の形成方法を提供できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いられるプラズマCVD装置の概略図である。

1…真空チャンバ、2…上部電極、3…下部電極、5…排気管、6…真空ポンプ、7、8…リングノズル、9…複合ガス導入管、10…加熱ヒーター、12…マスフローコントローラ、13…大型立体基体、14…RF電源。

出願人代理人弁理士鈴江武彦



第 1 図